



REC'D 16 AUG 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 31 870.4

Anmeldetag: 14. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Kosmetische und pharmazeutische Mittel auf Basis von Polyelektrolyt-Komplexen

IPC: A 61 K, A 61 Q

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Remus

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Kosmetische und pharmazeutische Mittel auf Basis von Polyelektrolyt-Komplexen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und pharmazeutische Mittel, die wenigstens einen Polyelektrolytkomplex enthalten, der ein Copolymer mit kationogenen und/oder kationischen Gruppen auf Basis von Vinylimidazol und ein Säuregruppenhaltiges Polymer umfaßt. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Polyelektrolytkomplexe.

10 Polymere mit einer größeren Anzahl ionisch dissozierbarer Gruppen in der Hauptkette und/oder einer Seitenkette werden als Polyelektrolyte bezeichnet. Ein ionogenes bzw. ionisches Polymer kann mit einem gegensätzlich ladbaren bzw. geladenen Polymer unter Ausbildung eines Polyelektrolyt-Komplexes (Symplexes) reagieren. Polyelektrolyte mit ausreichender Anzahl dissozierbarer Gruppen sind wasserlöslich oder wasserdispergierbar und haben vielfältige Anwendungen im Bereich der Anstrichmittel, Papierhilfsmittel, bei der Textilherstellung sowie speziell in der Pharmazie und Kosmetik gefunden.

20 Kosmetisch und pharmazeutisch akzeptable wasserlösliche Polymere finden in Kosmetik und Medizin vielfache Anwendung. In Seifen, Cremes und Lotionen beispielsweise dienen sie in der Regel als Formulierungsmittel, z. B. als Verdicker, Schaumstabilisator oder Wasserabsorbens oder auch dazu, die reizende Wirkung anderer Inhaltsstoffe abzumildern oder die dermale Applikation von Wirkstoffen zu verbessern. Ihre Aufgabe
25 in der Haarkosmetik besteht darin, die Eigenschaften des Haares zu beeinflussen. In der Pharmazie dienen sie beispielsweise als Beschichtungsmittel oder Bindemittel für feste Arzneiformen.

30 Für die Haarkosmetik werden filmbildende Polymere beispielsweise als Conditioner dazu eingesetzt, um die Trocken- und Nasskämmbarkeit, Anfassgefühl, Glanz und Erscheinungsform zu verbessern sowie dem Haar antistatische Eigenschaften zu verleihen. Es ist bekannt, wasserlösliche Polymere mit kationischen Funktionalitäten in Haarkonditioniermitteln einzusetzen, die eine größere Affinität zur strukturell bedingt negativ geladenen Oberfläche des Haares aufweisen und eine elektrostatische Aufladung des Haares verhindern. Struktur und Wirkungsweise verschiedener Haarbehandlungspolymere sind in Cosmetic & Toiletries 103 (1988) 23 beschrieben. Handelsübliche kationische Conditionerpolymere sind z. B. kationische Hydroxyethylcellulose, kationische Polymere auf der Basis von N-Vinylpyrrolidon, z. B. Copolymere aus
35 N-Vinylpyrrolidon und quarterniertem N-Vinylimidazol oder Copolymere aus Acrylamid und Diallyldimethylammoniumchlorid.
40

Zur Festigung von Haarfrisuren werden beispielsweise Vinylactam-Homo- und Copolymere und Carboxylatgruppen-haltige Polymere eingesetzt. Anforderungen an Haar-

2

festigerharze sind zum Beispiel eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar, Verträglichkeit in der Formulierung und ein angenehmer Griff des damit behandelten Haares.

- 5 Schwierigkeiten bereitet oft die Bereitstellung von Produkten mit einem komplexen Eigenschaftsprofil. So besteht ein Bedarf an Polymeren für kosmetische Mittel, die zur Bildung im Wesentlichen glatter, klebfreier Filme befähigt sind, die dem Haar und der Haut gute sensorisch erfassbare Eigenschaften, wie einen angenehmen Griff, verleihen und gleichzeitig eine gute Konditionierwirkung bzw. Festigungswirkung aufweisen.
- 10 Zudem werden an kosmetische und pharmazeutische Produkte vom Verbraucher zunehmend ästhetische Anforderungen gestellt. So wird bei derartigen Produkten derzeit eine Bevorzugung von klaren, opaquen Formulierungen beobachtet. Dazu müssen die eingesetzten Polymere eine gute Verträglichkeit mit möglichst vielen weiteren kosmetischen Formulierungsbestandteilen aufweisen.

- 15 Die EP-A-670 333 beschreibt vernetzte wasserlösliche Polymerdispersionen, die durch Polymerisation eines Monomergemischs, enthaltend wenigstens ein wasserlösliches Monomer, wenigstens einen Vernetzer sowie gegebenenfalls hydrophobe und/oder amphiphile Monomere in Gegenwart eines polymeren Dispergiermittels erhältlich sind.
- 20 Als wasserlösliche Monomere können neben einer Vielzahl weiterer auch N-Vinylpyrrolidon sowie Monomere mit kationischen/kationisierbaren Gruppen, wie N-Vinylimidazol, eingesetzt werden. Bei den polymeren Dispergiermitteln kann es sich um Polyelektrolyte handeln, die beispielweise Salze der (Meth)acrylsäure als anionische Monomerbausteine oder quaternierte Derivate von N,N-Dimethylamino-
- 25 ethyl(meth)acrylat als kationische Bausteine einpolymerisiert enthalten. Ein Einsatz der Polymerdispersionen in der Kosmetik wird nicht beschrieben.

- Die EP-A-929 285 lehrt die Verwendung von wasserlöslichen Copolymeren, die Vinylcarbonsäureamid-Einheiten und Vinylimidazol-Einheiten einpolymerisiert enthalten als Bestandteil kosmetischer Mittel. Polyelektrolyt-Komplexe dieser Copolymere mit Carbonsäuregruppen-haltigen Polymeren sind in diesem Dokument nicht offenbart.
- 30

- Die WO 00/27893 beschreibt wässrige Polymerdispersionen auf der Basis von N-Vinylcarbonsäureamiden und gegebenenfalls Comonomeren, wobei neben einer grossen Anzahl weiterer auch N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol und N-Vinylimidazolderivate genannt werden. Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart wenigstens eines polymeren Dispergiermittels. Ein Einsatz dieser Polymerdispersionen in der Kosmetik wird nur ganz allgemein und ohne Beleg durch ein Ausführungsbeispiel beschrieben.
- 35

- 40 Die EP-A-1038891 beschreibt wasserlösliche oder wasserdispergierbare polymere Salze aus wenigstens einem Polymer und wenigstens einem entgegengesetzt geladenen Neutralisationsmittel.

3

Die WO 02/41856 beschreibt die Verwendung von Polymerdispersionen, die durch Polymerisation wenigstens eines wasserlöslichen Monomers in einer wässrigen Salzlösung, die wenigstens einen Polyelektrolyten als Dispergiermittel enthält, erhältlich sind zur kosmetischen Behandlung von keratinischen Materialien. Zusätzlich enthalten die Dispersionen wenigstens ein Mittel zur Einstellung der Viskosität, beispielsweise eine Polycarbonsäure oder ein Salz davon. Als wasserlösliche Monomere können kationische, anionische und nichtionische Monomere eingesetzt werden, bevorzugt sind Monomergemische, die wenigstens ein kationisches Monomer sowie gegebenenfalls zusätzlich Acrylsäure und/oder Acrylamid enthalten.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung 102 61 197.1 beschreibt eine wässrige Dispersion erhältlich durch radikalische Polymerisation von

- a) wenigstens einem N-Vinyl-haltigen Monomer,
- b) wenigstens einem polymeren Dispergiermittel,
- c) wenigstens einem polymeren Fällungsmittel,
- d) wenigstens einem Vernetzer,
- e) gegebenenfalls weiteren Monomeren,
- f) gegebenenfalls wenigstens einem Regler,
- g) gegebenenfalls einer Puffersubstanz,

wobei das Gewichtsverhältnis von b) zu c) im Bereich von 1:50 bis 1:0,02 liegt und deren Verwendung in kosmetischen Zubereitungen.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 102 61 750.3 beschreibt ein ampholytisches Copolymer, das durch radikalische Copolymerisation von

- a) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung mit wenigstens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe,
- b) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung mit wenigstens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe,
- c) wenigstens einer ungesättigten amidgruppenhaltigen Verbindung

sowie gegebenenfalls weiterer Comonomere erhältlich sind. Beschrieben sind weiterhin Polyelektrolyt-Komplexe, die ein solches ampholytisches Copolymer enthalten sowie kosmetisch oder pharmazeutische Mittel auf Basis dieser ampholytischen Copolymer und Polyelektrolyt-Komplexe.

Es besteht nach wie vor Verbesserungsbedarf bei den aus dem Stand der Technik bekannten Polymeren für kosmetische und pharmazeutische Anwendungen. Dies gilt insbesondere für Polymere die neben guten filmbildenden Eigenschaften auch eine Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Produkte zulassen, so dass die z.B. in

M/44122

4

Form von Mousses oder Gelen formuliert werden können. Ferner sind klare wässrige Zubereitungen dieser Polymere wünschenswert, die sich demnach durch eine gute Verträglichkeit mit anderen Formulierungsbestandteilen auszeichnen. Polymere für einen Einsatz in der Haarkosmetik sollen sich zudem zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung auch bei hoher Luftfeuchtigkeit, guter Auswaschbarkeit und durch guten Griff des damit behandelten Haares auszeichnen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Polymerzusammensetzung zu finden, welche die genannten Nachteile nicht aufweist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch Polyelektrolyt-komplexe gelöst wird, die ein Copolymer mit kationogenen Gruppen auf Basis von Vinylimidazol und ein Carbonsäuregruppen-haltiges Polymer umfassen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, enthaltend

A) wenigstens einen Polyelektrolyt-Komplex, umfassend

A1) wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer mit kationogenen Gruppen, das Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon und wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält, und

A2) wenigstens ein Säuregruppen-haltiges Polymer,
und

B) wenigstens einen kosmetisch akzeptablen Träger.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Geeignete kurzkettige Alkylgruppen sind z. B. geradkettige oder verzweigte C₁-C₇-Alkyl-, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Dazu zählen insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl etc.

5

- Geeignete längerkettige C₈-C₃₀-Alkyl- bzw. C₈-C₃₀-Alkenylgruppen sind geradkettige und verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylgruppen. Bevorzugt handelt es sich dabei um überwiegend lineare Alkylreste, wie sie auch in natürlichen oder synthetischen Fettsäuren und Fettalkoholen sowie Oxoalkoholen vorkommen, die gegebenenfalls zusätzlich einfach, zweifach oder mehrfach ungesättigt sein können. Dazu zählen z. B. n-Hexyl(en), n-Heptyl(en), n-Octyl(en), n-Nonyl(en), n-Decyl(en), n-Undecyl(en), n-Dodecyl(en), n-Tridecyl(en), n-Tetradecyl(en), n-Pentadecyl(en), n-Hexadecyl(en), n-Heptadecyl(en), n-Octadecyl(en), n-Nonadecyl(en) etc.
- 10 Cycloalkyl steht vorzugsweise für C₅-C₈-Cycloalkyl, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.
- 15 Aryl umfasst unsubstituierte und substituierte Arylgruppen und steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl, Toly, Xylyl oder Mesityl.
- 20 Im Folgenden werden Verbindungen, die sich von Acrylsäure und Methacrylsäure ableiten können teilweise verkürzt durch Einfügen der Silbe "(meth)" in die von der Acrylsäure abgeleitete Verbindung bezeichnet.
- 25 Die erfindungsgemäßen Polyelektrolyt-Komplexe lassen sich unter Normalbedingungen (20°C) vorteilhaft als Gele formulieren. "Gelförmige Konsistenz" zeigen Formulierungen, die eine höhere Viskosität als eine Flüssigkeit aufweisen und die selbsttragend sind, d. h. die eine ihnen verliehene Form ohne formstabilisierende Umhüllung behalten. Im Gegensatz zu festen Formulierungen lassen sich gelförmige Formulierungen jedoch leicht unter Anwendung von Scherkräften deformieren. Die Viskosität der gelförmigen Mittel liegen vorzugsweise in einem Bereich von größer als 600 bis etwa 60000 mPas, besonders bevorzugt von 6000 bis 30000 mPas. Vorzugsweise handelt es sich bei den Gelen um Haargele.
- 30 Unter wasserlöslichen Monomeren und Polymeren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Monomere und Polymere verstanden, die sich zu mindestens 1 g/l bei 20 °C in Wasser lösen. Unter wasserdispergierbaren Monomeren und Polymeren werden Monomere und Polymere verstanden, die unter Anwendung von Scherkräften, beispielsweise durch Rühren, in dispergierbare Partikel zerfallen. Hydrophile Monomere sind vorzugsweise wasserlöslich oder zumindest wasserdispergierbar. Die erfindungsgemäßen Polyelektrolytkomplexe sind im Allgemeinen wasserlöslich.
- 35 40 Zur Herstellung der Copolymere A1) werden vorzugsweise Monomere mit zunächst nicht geladenen, d. h. mit kationogenen Gruppen eingesetzt. Dies gilt insbesondere für Vinylimidazol und/oder deren Derivate. So enthält das Copolymer A1) erfindungsgemäß Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon in zumindest teilweise nichtgeladener Form (das heißt nicht protonierter und nicht quaternisierter Form) einpolymerisiert. Eine bevorzugte Ausführung sind Mittel, die N-Vinylimidazol und dessen Derivate in voll-

ständig nicht geladener Form einpolymerisiert enthalten. Derartige Mittel weisen gegenüber solchen auf Basis von im Wesentlichen quaternisiertem oder protoniertem Vinylimidazol in der Regel eine Verbesserung bei wenigstens einer der folgenden Eigenschaften auf: sie zeigen bessere Conditioner-Eigenschaften auf, sind klarer, weniger klebrig und/oder höher viskos.

Es ist jedoch auch möglich, zur Herstellung der Copolymere A1) weitere, von ungeladenen N-Vinylimidazol(derivaten) verschiedene geladene N-Vinylimidazol(derivate) einzusetzen. Desweiteren ist es möglich von N-Vinylimidazol(derivaten) verschiedene, weitere kationogene und/oder kationische Monomere (d.h. weitere Monomere in nicht, teilweise oder vollständig protonierter und/oder quaternisierter Form) einzusetzen.

Bevorzugt enthalten die Copolymere A1) keine Monomeren mit anionogenen und/oder anionischen Gruppen einpolymerisiert.

Bei den Carbonsäuregruppen-haltigen Copolymeren A2) handelt es sich um Polyelektrolyte mit einer größeren Anzahl anionisch dissoziierbarer Gruppen in der Hauptkette und/oder einer Seitenkette. Sie sind befähigt, mit den Copolymeren A1) Polyelektrolyt-Komplexe (Symplexe) zu bilden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polyelektrolytkomplexe einen Überschuß an anionogenen/anionischen Gruppen auf.

Der pH-Wert einer 0,1 molaren wässrigen Lösung der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polyelektrolytkomplexe liegt bei einer Temperatur von 20°C vorzugsweise in einem Bereich von 5,5 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,8 bis 8,5 und insbesondere von 6,0 bis 8,3. Da die erfindungsgemäß eingesetzten Polyelektrolytkomplexe im Allgemeinen als Puffer wirken sind die pH-Werte ihrer wässrigen Lösungen in der Regel in einem weitem Bereich relativ stabil gegen Verdünnung und Säure- oder Basenzusatz.

Zur Einstellung des pH-Werts wässriger Lösungen der Polyelektrolytkomplexe eignen sich prinzipiell alle anorganischen oder organischen Säuren und Basen, insbesondere solche, die wasserlöslich sind. Geeignete Säuren sind z. B. Carbonsäuren, wie Milchsäure, Zitronensäure oder Weinsäure oder Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure. Geeignete Basen sind z. B. Alkali- und Erdalkalihydroxide, Ammoniak sowie primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie Triethylamin, sowie Aminoalkohole, wie Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin oder 2-Amino-2-methylpropanol. Als Puffer eignen sich vorzugsweise Salze der oben genannten schwachen Säuren, bevorzugt Alkali- und Erdalkalimetallsalze, wie Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Magnesiumsalze. Bevorzugte Puffersubstanzen sind Natriumacetat, Natriumcitrat, Natriumpyrophosphat, Kaliumpyrophosphat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumhydrogencarbonat und/oder Natriumborat. Die genannten pH-einstellenden Substanzen können sowohl

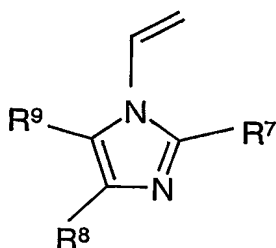
7

umborat. Die genannten pH-einstellenden Substanzen können sowohl einzeln als auch in Mischungen eingesetzt werden. Die Puffersubstanzen können zur Einstellung des pH-Werts gemeinsam oder auch jeweils einzeln zugegeben werden.

5 Monomer a)

Das in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzte Copolymer A1) enthält vorzugsweise 1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 7 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines Monomers a) einpolymerisiert. In einer speziellen Ausführungsform beträgt der Anteil an Monomeren a) höchstens 25 Gew.-%.

Bevorzugt enthält das Copolymer A1) als Monomer a) wenigstens eine N-Vinylimidazol-Verbindung der allgemeinen Formel (III)



(III)

einpolymerisiert, worin R⁷ bis R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind folgender Tabelle 1 zu entnehmen:

R ⁷	R ⁸	R ⁹
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H

8

H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph
Me	H	Ph

Me = Methyl

Ph = Phenyl

Bevorzugt als Monomere a) ist 1-Vinylimidazol (N-Vinylimidazol).

5

Monomer b)

Das in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzte Copolymer A1) enthält vorzugsweise 30 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 95 Gew.-%, insbesondere 45 bis 93 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines weiteren, damit copolymerisierbaren Monomers b) einpolymerisiert. In einer speziellen Ausführungsform beträgt der Anteil an Monomeren b) mindestens 75 Gew.-%.

10

Bevorzugt enthält das Copolymer A1) zusätzlich wenigstens ein N-Vinyllactam b) einpolymerisiert. Als Monomere b) eignen sich unsubstituierte N-Vinyllactame und N-Vinyllactamderivate, die z. B. einen oder mehrere C₁-C₆-Alkylsubstituenten, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl etc., aufweisen können. Dazu zählen z. B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc. Bevorzugt werden N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam eingesetzt.

15

20

In einer speziellen Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Komponente A1) ein Copolymer, das nur aus Monomereinheiten der zuvor genannten Monomere a) und b) besteht. Bevorzugt enthalten diese Copolymere A1) dann 0,5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Monomers a) einpolymerisiert. Entsprechend enthalten diese Copolymere A1) bevorzugt 60 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 99 Gew.-%, insbesondere 80 bis 98 Gew.-% wenigstens eines Monomers b) einpolymerisiert.

25

30

In einer weiteren geeigneten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Komponente A1) ein Copolymer, das zusätzlich zu den zuvor genannten Monome-

ren a) und b) wenigstens ein weiteres, davon verschiedenes Monomer einpolymerisiert enthalten.

Monomer c)

5

Die Copolymere A1) können zusätzlich wenigstens ein von den Komponenten a) und b) verschiedenes, damit copolymerisierbares nichtionisches wasserlösliches Monomer c) einpolymerisiert enthalten.

10

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Monomeren c) 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere.

15

Vorzugsweise ist die Komponente c) ausgewählt ist unter N-Vinylamiden gesättigter C₁-C₈-Monocarbonsäuren, primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, die zusätzlich zu dem Carboxyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe höchstens 8 weitere Kohlenstoffatome aufweisen, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diolen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, Polyetheracrylaten und Mischungen davon.

20

Als Monomere c) geeignete offenkettige N-Vinylamidverbindungen sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid.

25

Geeignete zusätzliche Monomere c) sind weiterhin Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, N-(tert.-Butyl)(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, Piperidiny(meth)acrylamid und Morpholiny(meth)acrylamid.

30

Geeignete zusätzliche Monomere c) sind weiterhin 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat und 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylat.

35

40

Geeignete zusätzliche Monomere c) sind weiterhin 2-Hydroxyethylacrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylamid, 2-Hydroxyethylethacrylamid, 2-Hydroxypropylacrylamid, 2-Hydroxypropylmethacrylamid, 3-Hydroxypropylacrylamid, 3-Hydroxypropylmethacrylamid, 3-Hydroxybutylacrylamid,

10

3-Hydroxybutylmethacrylamid, 4-Hydroxybutylacrylamid,
4-Hydroxybutylmethacrylamid, 6-Hydroxyhexylacrylamid,
6-Hydroxyhexylmethacrylamid, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylamid und
3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylamid.

5

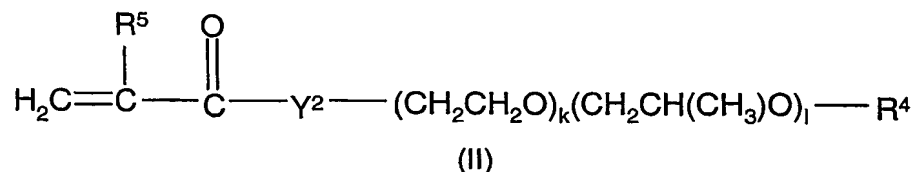
Geeignete Monomere c) sind auch Polyetheracrylate, worunter im Rahmen dieser Erfindung allgemein Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Polyetherolen verstanden werden. Geeignete Polyetherole sind lineare oder verzweigte, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindungen enthalten. Im Allgemeinen weisen sie ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 150 bis 20 000 auf. Geeignete Polyetherole sind Polyalkylenglycole, wie Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Polytetrahydrofurane und Alkylenoxidcopolymere. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung von Alkylenoxidcopolymeren sind z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Die Alkylenoxidcopolymere können die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere.

10

15

Bevorzugt als Komponente c) sind Polyetheracrylate der allgemeinen Formel II

20



worin

25

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

30

R^4 für Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl steht,

R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht,

Y^2 für O oder NR^6 steht, wobei R^6 für Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl steht,

35

Bevorzugt steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

Bevorzugt steht R^5 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

- 5 Vorzugsweise steht R^4 in der Formel II für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl.

Vorzugsweise steht Y^2 in der Formel II für O oder NH.

10

Geeignete Polyetheracrylate c) sind z.B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R^4 -OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate c) können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verwendet werden.

15

20

Geeignete Polyetheracrylate sind auch Urethan(meth)acrylate mit Alkylenoxidgruppen. Derartige Verbindungen sind in der DE 198 38 851 (Komponente e2)) beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

- 25 Die zuvor genannten Monomere c) können jeweils einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Monomer d)

- 30 Die Copolymere A1) können zusätzlich wenigstens ein wasserlösliches Monomer d) einpolymerisiert enthalten, das ausgewählt unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationogenen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen.

- 35 Vorzugsweise beträgt der Anteil an Monomeren d) 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere.

- 40 Bevorzugt handelt es sich bei den kationogenen und/oder kationischen Gruppen der Komponente d) um stickstoffhaltige Gruppen, wie primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen sowie quaternäre Ammoniumgruppen. Vorzugsweise handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Gruppen um tertiäre Aminogruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen. Geladene kationische Gruppen lassen sich aus den Aminstickstoffen entweder durch Protonierung oder durch Quaternisierung, z.B. mit den zuvor bei der Komponente a) genannten Säuren und Alkylierungsmitteln erzeugen. Dazu zählen z.B.

12

Carbonsäuren, wie Milchsäure, oder Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure, oder als Alkylierungsmittel C₁-C₄-Alkylhalogenide oder -sulfate, wie Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Eine Protonierung oder Quaternisierung kann im Allgemeinen sowohl vor als auch nach der Polymerisation erfolgen.

Geeignete Monomere d) sind die durch Protonierung oder Quaternisierung der Komponente a) erhältlichen Verbindungen. Beispiele für solche geladenen Monomere d) sind quaternisierte Vinylimidazole, insbesondere 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat.

Geeignete Verbindungen d) sind weiterhin die Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen. Bevorzugte Aminoalkohole sind C₂-C₁₂-Aminoalkoholen, welche am Aminstickstoff C₁-C₈-dialkyliert sind. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und Gemische davon. Bevorzugt werden als Säurekomponente Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemische eingesetzt.

Bevorzugte Monomere d) sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat und N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat.

Geeignete Monomere d) sind weiterhin die Amide der zuvor genannten α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen. Bevorzugt sind Diamine, die eine tertiäre und eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen.

Geeignet als Monomere d) sind z.B. N-[2-(dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)-butyl]methacrylamid, N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid und N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]methacrylamid.

Geeignete Monomere d) sind weiterhin N,N-Diallylamine und N,N-Diallyl-N-alkylamine und deren Säureadditionssalze und Quaternisierungsprodukte. Alkyl steht dabei vorzugsweise für C₁-C₂₄-Alkyl. Bevorzugt sind N,N-Diallyl-N-methylamin und N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium-Verbindungen, wie z. B. die Chloride und Bromide. Dazu zählt insbesondere N,N-Diallyl-N,N-dimethylammoniumchlorid (DADMAC).

13

Geeignete Monomere d) sind weiterhin von Komponente a) verschiedene vinyl- und allylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, wie 2- und 4-Vinylpyridin, 2- und 4-Allylpyridin, und die Salze davon.

- 5 Die zuvor genannten Monomere d) können jeweils einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Monomer e)

- 10 Die Copolymere A1) können zusätzlich wenigstens ein weiteres Monomer e) einpolymerisiert enthalten. Die zusätzlichen Monomere e) sind vorzugsweise ausgewählt unter Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen, N-Alkyl- und N,N-Dialkylamiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe mindestens 9 weitere
- 15 Kohlenstoffatome aufweisen, Estern von Vinylalkohol und Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, Vinylethern, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, C₁-C₈-Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen und Mischungen davon.
- 20 Vorzugsweise beträgt der Anteil an Monomeren e) 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere.

- Geeignete zusätzliche Monomere e) sind Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat,
- 25 Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat,
- 30 Nonadecyl(meth)acrylat, Arrachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignocerenyl(meth)acrylat, Cerotinyl(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Mischungen davon. Bevorzugte Monomere e) sind die Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und
- 35 Dicarbonsäuren mit C₁-C₄-Alkanolen.

- Geeignete zusätzliche Monomere e) sind weiterhin N-(n-Octyl)(meth)acrylamid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)(meth)acrylamid, N-Ethylhexyl(meth)acrylamid, N-(n-Nonyl)(meth)acrylamid, N-(n-Decyl)(meth)acrylamid,
- 40 N-(n-Undecyl)(meth)acrylamid, N-Tridecyl(meth)acrylamid, N-Myristyl(meth)acrylamid, N-Pentadecyl(meth)acrylamid, N-Palmityl(meth)acrylamid, N-Heptadecyl(meth)acrylamid, N-Nonadecyl(meth)acrylamid, N-Arrachinyl(meth)acrylamid, N-Behenyl(meth)acrylamid, N-Lignocerenyl(meth)acrylamid, N-Cerotinyl(meth)acrylamid,

14

N-Melissinyl(meth)acrylamid, N-Palmitoleinyl(meth)acrylamid, N-Oleyl(meth)acrylamid, N-Linolyl(meth)acrylamid, N-Linolenyl(meth)acrylamid, N-Stearyl(meth)acrylamid, N-Lauryl(meth)acrylamid.

- 5 Geeignete zusätzliche Monomere e) sind weiterhin Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und Mischungen davon.

- 10 Geeignete zusätzliche Monomere e) sind weiterhin Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.

Die zuvor genannten zusätzlichen Monomere e) können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

- 15 Vernetzer f)

Die Copolymere A1) können gewünschtenfalls wenigstens einen Vernetzer, d.h. eine Verbindung mit zwei oder mehr als zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen einpolymerisiert enthalten.

20

Vorzugsweise werden Vernetzer in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, verwendet.

- 25 Geeignete Vernetzer f) sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

- 30 Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol,
- 35 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis
- 40 10000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethy-

15

lolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die
5 mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

Weitere geeignete Vernetzer f) sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Carbonsäuren, beispielsweise
10 Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malon-
15 säure, Weinsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Zitronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer f) sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure,
20 Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Geeignet als Vernetzer f) sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z. B. Divinylbenzol, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien,
25 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

Als Vernetzer f) sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel
30 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zwei-
35 wertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z. B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer f) geeignet.

40 Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidn, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z. B. N,N'-Divinylethylharnstoff oder N,N'-Divinylpropylharnstoff.

16

Weitere geeignete Vernetzer f) sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen f) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden wasserlösliche Vernetzer f) eingesetzt.

5

Besonders bevorzugte Vernetzer f) sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Divinylimidazol, Pentaerythrittriallylether, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

10

15

Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer f) sind Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetztem Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

20

Bevorzugt sind Mittel, wobei das Copolymer A1)

25

- a) Vinylimidazol,
- b) N-Vinylpyrrolidon,
- c) wenigstens ein nichtionisches wasserlösliches Monomer, das ausgewählt ist unter N-Vinylamiden gesättigter C₁-C₈-Monocarbonsäuren und primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe höchstens 8 weitere Kohlenstoffatome aufweisen,
- d) wenigstens ein Monomer, das ausgewählt unter Säuresalzen und Quaternisierungsprodukten des Vinylimidazols, Dimethylaminopropylmethacrylsäureamid und den Säuresalz und Quaternisierungsprodukten des Dimethylaminopropylmethacrylsäureamids,

30

einpolymerisiert enthält.

35

Bevorzugt sind Mittel, wobei das Copolymer A1)

40

- a) 0,5 bis 40 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,
- b) 20 bis 99 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylactams,
- c) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
- d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen,

einpolymerisiert enthält.

Desweiteren bevorzugt sind Mittel, wobei das Copolymer A1)

5

- a) 1 bis 20 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,
- b) 20 bis 80 Gew.-% wenigstens eines N-Vinyllactams,
- c) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
- 10 d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen,

einpolymerisiert enthält.

15

Desweiteren bevorzugt sind Mittel, wobei das Copolymer A1)

- a) 1 bis 10 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,
- b) 30 bis 70 Gew.-% wenigstens eines N-Vinyllactams,
- 20 c) 10 bis 40 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
- d) 1 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen,

25

einpolymerisiert enthält.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Copolymer A1) nur aus Wiederholungseinheiten, die sich von den zuvor genannten Monomeren a), b) und gegebenenfalls c) und/oder d) ableiten.

Bevorzugt bestehen diese Copolymere A1) aus Wiederholungseinheiten von:

35

- a) 0,5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 35 Gew.-%, Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,
- b) 20 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines N-Vinyllactams,
- c) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
- 40 d) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen.

Die Herstellung der Copolymere A1) erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, z.B. durch Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation. Bevorzugt ist die Herstellung durch Lösungs- oder Fällungspolymerisation.

- 5 Bevorzugte Lösemittel zur Lösungspolymerisation sind wässrige Lösungsmittel, wie Wasser und Gemische aus Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln, beispielsweise Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen
- 10 Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykolen mit zahlenmittleren Molekulargewichten bis etwa 3000, Glycerin und Dioxan. Besonders bevorzugt ist die Polymerisation in Wasser oder einem Wasser/Alkohol-Gemisch, beispielsweise in einem Wasser/Ethanol-Gemisch.
- 15 Die Fällungspolymerisation erfolgt beispielsweise in einem Ester, wie Essigsäureethylester oder Essigsäurebutylester als Lösungsmittel. Die resultierenden Polymerteilchen fallen aus der Reaktionslösung aus und können durch übliche Verfahren, wie Filtration mittels Unterdruck, isoliert werden. Bei der Fällungspolymerisation werden in der Regel Polymere mit höheren Molekulargewichten als bei der Lösungspolymerisation erhalten.
- 20 Die Polymerisationstemperaturen liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 30 bis 120 °C, besonders bevorzugt 40 bis 100 °C. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise unter atmosphärischem Druck, sie kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Ein geeigneter Druckbereich liegt zwischen 1 und 5 bar.
- 25 Zur Herstellung der Polymerisate A1) können die Monomeren mit Hilfe von Radikalebildenden Initiatoren polymerisiert werden.
- 30 Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)hydrochloride (V50 von Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.), oder 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie
- 35 z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfonat, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}^I$.
- 40

Zur Einstellung des Molekulargewichts kann die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Reglers erfolgen. Als Regler können die üblichen, dem Fachmann bekannten

ten Verbindungen, wie z.B. Schwefelverbindungen, z.B. Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure oder Dodecylmercaptan sowie Tribromchlor-methan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, eingesetzt werden. Ein bevorzugter Regler ist Cystein.

5

Zur Erzielung möglichst reiner Polymere mit geringem Restmonomergehalt kann sich an die Polymerisation (Hauptpolymerisation) ein Nachpolymerisationsschritt anschließen. Die Nachpolymerisation kann in Gegenwart desselben oder eines anderen Initiatorsystems wie die Hauptpolymerisation erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Nachpolymerisation mindestens bei der gleichen, vorzugsweise bei einer höheren Temperatur als die Hauptpolymerisation. Gewünschtenfalls kann der Reaktionsansatz im Anschluß an die Polymerisation oder zwischen dem ersten und dem zweiten Polymerisations-schritt einem Strippen mit Wasserdampf oder einer Wasserdampf-Destillation unterzogen werden.

10

15

Wird bei der Herstellung der Polymere ein organisches Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, z. B. durch Destillation bei vermindertem Druck, entfernt werden.

20

Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise bei einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 9, besonders bevorzugt von 6,5 bis 7,5. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt, wie ebenfalls eingangs beschrieben, durch Zugabe einer geeigneten Säure oder durch Zugabe einer geeigneten Base.

25

Die erhaltenen flüssigen Polymerzusammensetzungen können durch verschiedene Trocknungsverfahren, wie z. B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Bevorzugt wird die Sprühtrocknung eingesetzt. Die so erhaltenen Polymer-Trockenpulver lassen sich vorteilhaft-erweise durch Lösen bzw. Redispergieren in Wasser erneut in eine wässrige Lösung bzw. Dispersion überführen. Pulverförmige Copolymere haben den Vorteil einer besse-ren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit und zeigen in der Regel eine geringere Neigung für Keimbefall.

30

Polymer A2)

35

Die Polyelektrolytkomplexe A) umfassen neben wenigstens einem der zuvor genann-ten Copolymere A1) auch wenigstens ein Säuregruppen-haltiges Polymer A2).

40

Die Polyelektrolyt-Komplexe enthalten vorzugsweise Copolymer(e) A1) und Polymer(e) A2) in einem Gewichtsmengenverhältniss von etwa 50:1 bis 1:20, besonders bevorzugt von 20:1 bis 1:5.

Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere A2) sind z. B. durch radikalische Polymerisation α,β -ethylenisch ungesättigter Monomere erhältlich. Dabei werden Mo-

20

nomere a2.1) eingesetzt, die wenigstens eine radikalisch polymerisierbare, α,β -ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und wenigstens eine anionogene und/oder anionische Gruppe pro Molekül enthalten.

- 5 Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere A2) sind weiterhin Carbonsäuregruppen-haltige Polyurethane.

Vorzugsweise sind die Monomere a2.1) ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und Mischungen davon.

10

Zu den Monomeren a2.1) zählen monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 25 vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, die auch in Form ihrer Salze oder Anhydride eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Zu den Monomeren a2.1) zählen weiterhin die Halbesten von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen, z. B. von Maleinsäure wie Maleinsäuremonomethylester. Zu den Monomeren a2.1) zählen auch monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und Phosphonsäuren, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfoethylpropylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Allylphosphonsäure. Zu den Monomeren a2.1) zählen auch die Salze der zuvor genannten Säuren, insbesondere die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie die Salze mit den zuvor genannten Aminen. Die Monomere a2.1) können als solche oder als Mischungen untereinander eingesetzt werden. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich sämtlich auf die Säureform.

30

Vorzugsweise ist die Komponente a2.1) ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Mischungen davon.

35

Besonders bevorzugt ist die Komponente a2.1) ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure und Mischungen davon.

Die zuvor genannten Monomere a2.1) können jeweils einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

40

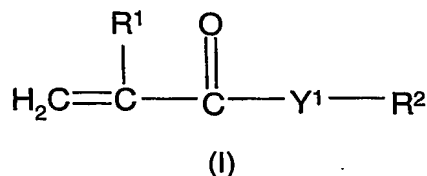
Prinzipiell eignen sich als Comonomere zur Herstellung der Polymere A2) die zuvor als Komponenten des Copolymers A1) genannten Verbindungen a) bis f) mit der Maßgabe, dass der Molanteil an anionogenen und anionischen Gruppen, die das Polymer A2)

21

einpolymerisiert enthält, größer ist als der Molanteil an kationogenen und kationischen Gruppen.

- 5 In einer bevorzugten Ausführung enthalten die Polymere A2) wenigstens ein Monomer einpolymerisiert, das ausgewählt ist unter den zuvor genannten Vernetzern f). Auf geeignete und bevorzugte Vernetzer f) wird Bezug genommen.

- 10 Desweiteren bevorzugt enthalten die Polymere A2) wenigstens ein Monomer a2.2) einpolymerisiert, das ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I)



15 worin

R^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht,

Y^1 für O, NH oder NR^3 steht, und

20

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für C_1 - C_{30} -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können

25

Bevorzugt steht R^1 in der Formel I für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

30

Bevorzugt steht R^2 in der Formel I für C_1 - C_8 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl oder eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Wenn R^3 für Alkyl steht, dann vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl.

35

Geeignete Monomere a2.2) sind Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arrachinyl(meth)acrylat, Behe-

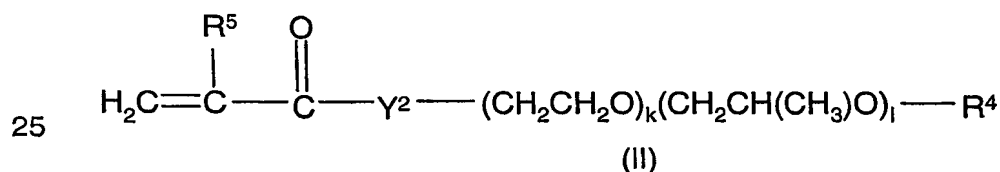
40

22

nyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Mischungen davon.

- 5 Geeignete Monomere a2.2) sind weiterhin Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, N-(tert.-Butyl)(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, Piperidinyl(meth)acrylamid und Morpholinyl(meth)acrylamid,
- 10 N-(n-Octyl)(meth)acrylamid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)(meth)acrylamid, N-Ethylhexyl(meth)acrylamid, N-(n-Nonyl)(meth)acrylamid, N-(n-Decyl)(meth)acrylamid, N-(n-Undecyl)(meth)acrylamid, N-Tridecyl(meth)acrylamid, N-Myristyl(meth)acrylamid, N-Pentadecyl(meth)acrylamid, N-Palmityl(meth)acrylamid,
- 15 N-Heptadecyl(meth)acrylamid, N-Nonadecyl(meth)acrylamid, N-Arachinyl(meth)acrylamid, N-Behenyl(meth)acrylamid, N-Lignocerenyl(meth)acrylamid, N-Cerotinyl(meth)acrylamid, N-Melissinyl(meth)acrylamid, N-Palmitoleinyl(meth)acrylamid, N-Oleyl(meth)acrylamid, N-Linolyl(meth)acrylamid, N-Linolenyl(meth)acrylamid,
- 20 N-Stearyl(meth)acrylamid und N-Lauryl(meth)acrylamid.

Desweiteren bevorzugt enthalten die Polymere A2) wenigstens ein Monomer a2.3) einpolymerisiert, das ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin

30 die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

35 R^4 für Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl steht,

R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht,

Y^2 für O oder NR^6 steht, wobei R^6 für Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl steht.

40

23

Bevorzugt steht in der Formel II k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

5 Bevorzugt steht R⁵ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

10 Vorzugsweise steht R⁴ in der Formel II für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl.

Vorzugsweise steht Y² in der Formel II für O oder NH.

15 Geeignete Polyetheracrylate II) sind z.B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epi-
20 chlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R⁴-OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate c) können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verwendet werden. Geeignete Polyetheracrylate II) sind auch Urethan(meth)acrylate mit Alkylenox-
25 idgruppen. Derartige Verbindungen sind in der DE 198 38 851 (Komponente e2)) beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

25 Als Polymere A2) bevorzugte anionische Polymere sind beispielsweise Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Salze. Dazu zählen auch vernetzte Polymere der Acrylsäure, wie sie unter dem INCI-Namen Carbomer
30 erhältlich sind. Derartige vernetzte Homopolymere der Acrylsäure sind beispielsweise kommerziell unter dem Namen Carbopol® von der Firma BF GOODRICH erhältlich. Bevorzugt sind auch hydrophob modifizierte vernetzte Polyacrylat Polymere, wie Car-
bopol® Ultrez 21 von der Firma Noveon.

35 Polyelektrolyt-Komplexe A) auf Basis von Homo- und Copolymerisaten von Acrylsäure und Methacrylsäure eignen sich in vorteilhafter Weise zur Formulierung als Gele, beispielsweise für Festigergele, sowie zur Formulierung von Schäumen.

40 Weitere Beispiele für geeignete anionische Polymere sind Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus (Meth)acrylsäure und Polyetheracrylaten, wobei die Polyetherkette mit einem C₈-C₃₀-Alkylrest terminiert ist. Dazu zählen z.B. Acrylat/Beheneth-25-methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Aculyne® von der Firma Rohm und Haas erhältlich sind. Besonders geeignete Polymere sind

weiterhin Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z. B. Luvimer® 100P), Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (z. B. Luvimer® MAE), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weitere Vinylester (z. B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, gegebenenfalls mit Alkohol umgesetzt, anionische Polysiloxane, z. B. carboxyfunktionelle, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z. B. Luviskol® VBM), Copolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure mit hydrophoben Monomeren, wie z. B. C₄-C₃₀-Alkylester der Meth(acrylsäure), C₄-C₃₀-Alkylvinylester, C₄-C₃₀-Alkylvinylether und Hyaluronsäure. Beispiele für anionische Polymere sind weiterhin Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (National Starch) und Gafset® (GAF) im Handel sind und Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Weitere geeignete Polymere sind das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymer und Natriumsulfonat-haltige Polyamide oder Natriumsulfonat-haltige Polyester.

Weiterhin umfasst die Gruppe der geeigneten anionischen Polymere beispielhaft Balance® CR (National Starch; Acrylate Copolymer), Balance® 0/55 (National Starch; Acrylate Copolymer), Balance® 47 (National Starch; Octylacrylamid/-Acrylate/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylene/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP / National Starch; VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylate Copolymer), Allianz® LT-120 (ISP / Rohm & Haas; Acrylat/C1-2 Succinat/Hydroxyacrylat Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloylethylbetain/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Maleinsäure in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/Octylacrylamid-Copolymer), Amphomer® 28-4910 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymer), Advantage® HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Advantage® LC55 und LC80 oder LC A und LC E, Advantage® Plus (ISP; VA/Butyl Maleate/Isobornyl Acrylate Copolymer), Aculyne® 258 (Rohm & Haas; Acrylat/ Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Luviset® P.U.R. (BASF, Polyurethane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ 48 (Eastman), Styleze® CC-10 (ISP; VP/DMAPA Acrylates Copolymer), Styleze® 2000 (ISP; VP/Acrylates/Lauryl Methacrylate Copolymer), DynamX (National Starch; Polyurethane-14 AMP-Acrylates Copolymer), Resyn XP (National Starch; Acrylates/Octylacrylamide Copolymer), Fixomer A-30 (Ondeo Nalco; Polymethacrylsäure (und) Acrylamidomethylpropansulfonsäure), Fixate G-100 (Novon; AMP-Acrylates/Allyl Methacrylate Copolymer).

Geeignete Copolymere A2) sind auch die in der US 3,405,084 beschriebenen Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, C₁-C₁₀-Alkyl- Cycloalkyl- und Aryl(meth)acrylaten und Acrylsäure. Geeignete Copolymere A2) sind weiterhin die in der EP-A-0 257 444 und EP-

25

A-0 480 280 beschriebenen Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, tert.-Butyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure. Geeignete Copolymere A2) sind weiterhin die in der DE-A-42 23 066 beschriebenen Copolymere, die wenigstens einen (Meth)acrylsäureester, (Meth)acrylsäure sowie N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam einpolymerisiert enthalten. Auf die Offenbarung dieser Dokumente wird hier Bezug genommen.

Die Herstellung der zuvor genannten Polymere A2) erfolgt nach bekannten Verfahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, wie zuvor für die Copolymere A1) beschrieben.

Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere A2) sind weiterhin Carbonsäuregruppen-haltige Polyurethane.

Die EP-A-636361 offenbart geeignete Blockcopolymere mit Polysiloxanblöcken und Polyurethan-/Polyharnstoffblöcken, die Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen aufweisen. Geeignete siliconhaltige Polyurethane sind auch in der WO 97/25021 und der EP-A-751 162 beschrieben.

Geeignete Polyurethane sind auch in der DE-A-42 25 045 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Diese Polyurethane sind prinzipiell aufgebaut aus

- i) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- ii) mindestens einem Carbonsäuregruppen enthaltenden Diol oder einem Salz davon und
- iii) mindestens einem Polyisocyanat.

Bei der Komponente i) handelt es sich z.B. um Dirole, Diamine, Aminoalkohole, und Mischungen davon. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 56 bis 280. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein.

Brauchbare Dirole i) sind z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethylol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexaethylenglykol und Mischungen davon. Bevorzugt werden Neopentylglykol und/oder Cyclohexandimethylol eingesetzt. Geeignete Aminoalkohole i) sind z. B. 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 1-Ethylaminobutan-2-ol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 4-Methyl-4-aminopentan-2-ol etc. Geeignete Diamine i) sind z. B. Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und

1,6-Diaminohexan sowie α,ω -Diaminopolyether, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind.

Bei der Komponente i) kann es sich auch um ein Polymerisat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5 000, bevorzugt etwa 400 bis 4 000, insbesondere 500 bis 3 000. Brauchbare Polymerisate i) sind z. B. Polyesterdiole, Polyetherole und Mischungen davon. Polyetherole sind vorzugsweise Polyalkylenglykole, z. B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane etc., Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Geeignete Polytetrahydrofurane i) können durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie z. B. Schwefelsäure oder Fluorschwefelsäure, hergestellt werden. Derartige Herstellungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Brauchbare Polyesterdiole i) weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis 5 000, bevorzugt 500 bis 3 000, insbesondere 600 bis 2 000, auf. Als Polyesterdiole i) kommen alle diejenigen in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, insbesondere solche auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Na- oder K-Sulfoisophthalsäure etc., aliphatischer Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Bernsteinsäure etc., und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Als Diole kommen insbesondere aliphatische Diole in Betracht, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, 1,4-Dimethylolcyclohexan, etc. Geeignete Verbindungen ii), die zwei aktive Wasserstoffatome und mindestens eine Carbonsäuregruppe pro Molekül aufweisen, sind z. B. Dimethylolpropansäure und Mischungen, die Dimethylolpropansäure enthalten.

Bei der Komponente iii) handelt es sich um übliche aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate, wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Methylendiphenyl-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat und deren Isomerengemische, o- und m-Xylylen-diisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Mischungen davon, insbesondere Isophorondiisocyanat und/oder Dicyclohexylmethandiisocyanat. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triisocyanate ersetzt sein.

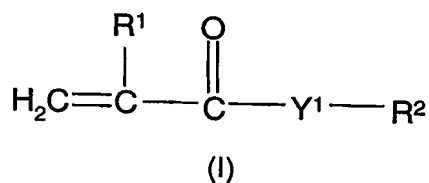
Die Herstellung der Polyurethanpolymere A2) erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Die Temperatur liegt dabei im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 40 bis 140 °C, bevorzugt etwa 60° bis 100 °C. Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in einem geeigneten inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind aprotisch polare Lösungsmittel, z. B. Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid und bevorzugt Ke-

tone, wie Aceton und Methylethylketon. Vorzugsweise erfolgt die Reaktion unter einer Inertgasatmosphäre, wie z. B. unter Stickstoff.

Die Säuregruppen der Polymere A2) können teilweise oder vollständig neutralisiert sein. Dann liegt wenigstens ein Teil der Säuregruppen in deprotonierter Form vor, wobei die Gegenionen vorzugsweise ausgewählt sind unter Alkalimetallionen, wie Na⁺, K⁺, Ammoniumionen und deren organischen Derivaten etc.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemässen Mittel in Form eines Sprays vor. Diese Mittel enthalten vorzugsweise wenigstens einen Polyelektrolytkomplex A), bei dem das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

i) 60 bis 90 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht,

Y¹ für O, NH oder NR³ steht, und

R² und R³ unabhängig voneinander für C₁-C₃₀-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können,

ii) 10 bis 25 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

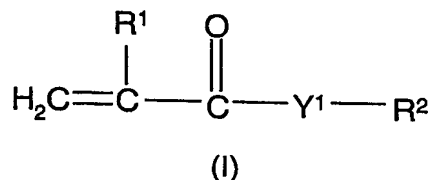
iii) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten i) und ii) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers,

einpolymerisiert enthält oder wobei das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2) ein Polyurethan ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemässen Mittel in Form einer Mousse vor. Diese Mittel enthalten vorzugsweise wenigstens einen Polyelektrolytkomplex A), bei dem das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

28

- i) 45 bis 85 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



5

worin

R^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht,

10

Y^1 für O, NH oder NR^3 steht, und

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für C_1 - C_{30} -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können,

15

- ii) 20 bis 55 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

20

- iii) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten i) und ii) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers,

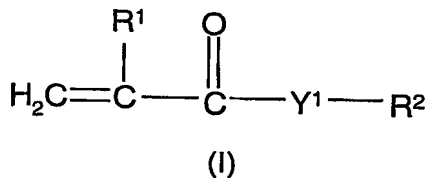
einpolymerisiert enthält.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemässen Mittel in Form eines Gels vor. Diese Mittel enthalten vorzugsweise wenigstens einen Polyelektrolytkomplex A), bei dem das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

30

- i) 45 bis 85 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

35

R^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht,

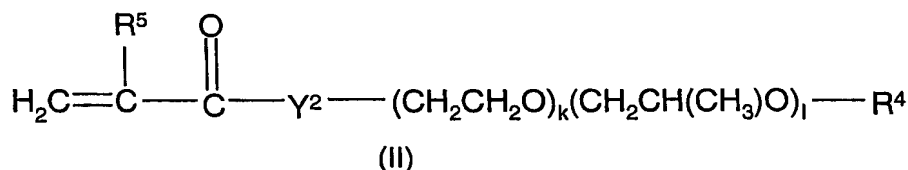
29

Y^1 für O, NH oder NR^3 steht, und

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für C_1 - C_{30} -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können,

ii) 20 bis 60 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

iii) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel II



worin

die Reihenfolge der Alkylendioxeinheiten beliebig ist,

k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

R^4 für Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl, bevorzugt C_{12} - C_{26} -Alkyl, steht,

R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht,

Y^2 für O oder NR^6 steht, wobei R^6 für Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl steht,

iv) 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten i) bis iii) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers, und

v) 0,1 bis 3 Gew.-% wenigstens eines als Vernetzer wirkenden Monomers mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen,

einpolymerisiert enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten Mittel in Form eines Gels wenigstens einen Polyelektrolytkomplex A), bei dem das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

i) 90 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

30

ii) 0 bis 9,9 Gew.-% wenigstens eines von der Komponente i) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers,

iii) 0,1 bis 3 Gew.-% wenigstens eines als Vernetzer wirkenden Monomers mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen,

einpolymerisiert enthält.

Die zuvor beschriebenen Polyelektrolytkomplexe A) eignen sich hervorragend zur Herstellung kosmetischer und pharmazeutischer Mittel. Sie dienen dabei z.B. als polymere Filmbildner in Zubereitungen für die Körperpflege, was die Anwendung kosmetischer Zubereitungen auf keratinösen Oberflächen wie Haut, Haar, Nägel sowie auch Mundpflegepräparate beinhaltet. Sie universell in den verschiedensten kosmetischen Zubereitungen einsetzbar und einformulierbar und mit den üblichen Komponenten verträglich. Bei gleichem Feststoffgehalt zeigen sie im Allgemeinen deutlich geringere Viskositäten als wässrige Zubereitungen auf Basis von aus dem Stand der Technik bekannten Polymeren. Sie erlauben somit die Formulierung von flüssigen bis gelförmigen Produkten mit höheren Feststoffgehalten und zeichnen sich durch verbesserte Conditionereigenschaften aus.

Kosmetisch akzeptabler Träger B)

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen einen kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Träger B) auf, der ausgewählt ist unter

i) Wasser,

ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise C₂-C₄-Alkanolen, insbesondere Ethanol,

iii) Ölen, Fetten, Wachsen,

iv) von iii) verschiedenen Estern von C₆-C₃₀-Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,

v) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,

vi) Fettsäuren,

vii) Fettalkoholen,

viii) Treibgasen,

und Mischungen davon.

M/44122

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen z.B. eine Öl- bzw. Fettkomponente B) auf, die ausgewählt ist unter: Kohlenwasserstoffen geringer Polarität, wie Mineralölen; linearen gesättigten Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise mit mehr als 8 C-Atomen, wie Tetradecan, Hexadecan, Octadecan etc.; cyclischen Kohlenwasserstoffen, wie Decahydronaphthalin; verzweigten Kohlenwasserstoffen; tierischen und pflanzlichen Ölen; Wachsen; Wachsestern; Vaseline; Estern, bevorzugt Estern von Fettsäuren, wie z. B. die Ester von C₁-C₂₄-Monoalkoholen mit C₁-C₂₂-Monocarbonsäuren, wie Isopropylisostearat, n-Propylmyristat, iso-Propylmyristat, n-Propylpalmitat, iso-Propylpalmitat, Hexacosanylpalmitat, Octacosanylpalmitat, Triacotanylpalmitat, Dotriacontanylpalmitat, Tetratriacontanylpalmitat, Hexacosanylstearat, Octacosanylstearat, Triacotanylstearat, Dotriacontanylstearat, Tetratriacontanylstearat; Salicylaten, wie C₁-C₁₀-Salicylaten, z. B. Octylsalicylat; Benzoatestern, wie C₁₀-C₁₅-Alkylbenzoaten, Benzylbenzoat; anderen kosmetischen Estern, wie Fettsäuretriglyceriden, Propylenglykolmonolaurat, Polyethylenglykolmonolaurat, C₁₀-C₁₅-Alkylactaten, etc. und Mischungen davon.

Geeignete Siliconöle B) sind z. B. lineare Polydimethylsiloxane, Poly(methylphenylsiloxane), cyclische Siloxane und Mischungen davon. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polydimethylsiloxane und Poly(methylphenylsiloxane) liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 1000 bis 150000 g/mol. Bevorzugte cyclische Siloxane weisen 4- bis 8-gliedrige Ringe auf. Geeignete cyclische Siloxane sind z. B. unter der Bezeichnung Cyclomethicon kommerziell erhältlich.

Bevorzugte Öl- bzw. Fettkomponenten B) sind ausgewählt unter Paraffin und Paraffinölen; Vaseline; natürlichen Fetten und Ölen, wie Castoröl, Sojaöl, Erdnussöl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sesamöl, Avocadoöl, Kakaobutter, Mandelöl, Pfirsichkernöl, Ricinusöl, Lebertran, Schweineschmalz, Walrat, Spermacetöl, Spermöl, Weizenkeimöl, Macadamianussöl, Nachtkerzenöl, Jojobaöl; Fettalkoholen, wie Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Cetylalkohol; Fettsäuren, wie Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und davon verschiedenen gesättigten, ungesättigten und substituierten Fettsäuren; Wachsen, wie Bienenwachs, Carnaubawachs, Candillawachs, Walrat sowie Mischungen der zuvor genannten Öl- bzw. Fettkomponenten.

Geeignete kosmetisch und pharmazeutisch verträgliche Öl- bzw. Fettkomponenten B) sind in Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Verlag Hüthig, Heidelberg, S. 319 - 355 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Geeignete hydrophile Träger B) sind ausgewählt unter Wasser, 1-, 2- oder mehrwertigen Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbit, etc.

32

Bei den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln kann es sich um hautkosmetische, haarkosmetische, dermatologische, hygienische oder pharmazeutische Mittel handeln. Aufgrund ihrer filmbildenden Eigenschaften eignen sich die zuvor beschriebenen Polyelektrolytkomplexe A) insbesondere als Zusatzstoffe für Haar- und Hautkosmetika.

5

Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Mittel in Form eines Gels, Schaums, Sprays, einer Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste vor. Gewünschtenfalls können auch Liposomen oder Mikrosphären eingesetzt werden.

- 10 Die erfindungsgemäßen kosmetisch oder pharmazeutisch aktiven Mittel können zusätzlich kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sowie Hilfsstoffe enthalten.

15

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens einen wie vorstehend definierten Polyelektrolytkomplex A), wenigstens einen wie vorstehend definierten Träger B) und wenigstens einen davon verschiedenen Bestandteil, der ausgewählt ist unter kosmetisch aktiven Wirkstoffen, Emulgatoren, Tensiden, Konservierungsmitteln, Parfümölen, Verdickern, Haarpolymeren, Haar- und Hautconditionern, Pflropfpolymeren, wasserlöslichen oder dispergierbaren silikonhaltigen Polymeren, Lichtschutzmitteln, Bleichmitteln, Gelbildnern, Pflegemitteln, Färbemitteln, Tönungsmitteln, Bräunungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Konsistenzgebern, Feuchthaltemitteln, Rückfettern, Collagen, Eiweisshydrolysaten, Lipiden, Antioxidantien, Entschäumen, Antistatika, Emollienzen und Weichmachern.

20

- 25 Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide und deren Derivate, wie Xanthan-gum, Agar-Agar, Alginate oder Tylosen, Cellulosederivate, z. B. Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Bevorzugt werden nichtionische Verdicker eingesetzt.

30

Geeignete kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sind z. B. färbende Wirkstoffe, Haut- und Haarpigmentierungsmittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel, Bleichmittel, Keratin-härtende Stoffe, antimikrobielle Wirkstoffe, Lichtfilterwirkstoffe, Repellentwirkstoffe, hyperemisierend wirkende Stoffe, keratolytisch und keratoplastisch wirkende Stoffe, Antischuppenwirkstoffe, Antiphlogistika, keratinisierend wirkende Stoffe, antioxidativ bzw. als Radikalfänger aktive Wirkstoffe, hautbefeuchtende oder -feuchthaltende Stoffe, rückfettende Wirkstoffe, antierythematös oder antiallergisch aktive Wirkstoffe und Mischungen davon.

35

- 40 Künstlich hautbräunende Wirkstoffe, die geeignet sind, die Haut ohne natürliche oder künstliche Bestrahlung mit UV-Strahlen zu bräunen, sind z. B. Dihydroxyaceton, Alloxan und Walnussschalenextrakt. Geeignete Keratin-härtende Stoffe sind in der Regel Wirkstoffe, wie sie auch in Antitranspirantien eingesetzt werden, wie z. B. Kaliumaluminiumsulfat, Aluminiumhydroxychlorid, Aluminiumlactat, etc. Antimikrobielle Wirkstoffe

33

werden eingesetzt, um Mikroorganismen zu zerstören bzw. ihr Wachstum zu hemmen und dienen somit sowohl als Konservierungsmittel als auch als desodorierend wirkender Stoff, welcher die Entstehung oder die Intensität von Körpergeruch vermindert.

Dazu zählen z. B. übliche, dem Fachmann bekannte Konservierungsmittel, wie

- 5 p-Hydroxybenzoesäureester, Imidazolidinyl-Harnstoff, Formaldehyd, Sorbinsäure, Benzoessäure, Salicylsäure, etc. Derartige desodorierend wirkende Stoffe sind z. B. Zinkricinoleat, Triclosan, Undecylensäurealkylolamide, Citronensäuretriethylester, Chlorhexidin etc. Geeignete Lichtfilterwirkstoffe sind Stoffe, die UV-Strahlen im UV-B- und/oder UV-A-Bereich absorbieren. Geeignete UV-Filter sind z. B. 2,4,6-Triaryl-1,3,5-
- 10 triazine, bei denen die Arylgruppen jeweils wenigstens einen Substituenten tragen können, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Hydroxy, Alkoxy, speziell Methoxy, Alkoxycarbonyl, speziell Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl und Mischungen davon. Geeignet sind weiterhin p-Aminobenzoessäureester, Zimtsäureester, Benzophenone, Campherderivate sowie UV-Strahlen abhaltende Pigmente, wie Titandioxid, Talkum
- 15 und Zinkoxid. Geeignete Repellentwirkstoffe sind Verbindungen, die in der Lage sind, bestimmte Tiere, insbesondere Insekten, vom Menschen abzuhalten oder zu vertreiben. Dazu gehört z. B. 2-Ethyl-1,3-hexandiol, N,N-Diethyl-m-toluamid etc. Geeignete hyperemisierend wirkende Stoffe, welche die Durchblutung der Haut anregen, sind z. B. ätherische Öle, wie Latschenkiefer, Lavendel, Rosmarin, Wacholderbeer, Ross-
- 20 kastanienextrakt, Birkenblätterextrakt, Heublumenextrakt, Ethylacetat, Campher, Menthol, Pfefferminzöl, Rosmarinextrakt, Eukalyptusöl, etc. Geeignete keratolytisch und keratoplastisch wirkende Stoffe sind z. B. Salicylsäure, Kalziumthioglykolat, Thioglykolsäure und ihre Salze, Schwefel, etc. Geeignete Antischuppen-Wirkstoffe sind z. B. Schwefel, Schwefelpolyethylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelricinolphoxyethoxylat,
- 25 Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion, etc. Geeignete Antiphlogistika, die Hautreizungen entgegenwirken, sind z. B. Allantoin, Bisabolol, Dragosantol, Kamillenextrakt, Panthenol, etc.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel können als kosmetischen und/oder pharmazeutischen Wirkstoff (wie auch gegebenenfalls als Hilfsstoff) wenigstens ein kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptables Polymer enthalten, das sich von den Polymeren unterscheidet, die den erfindungsgemäß eingesetzten Polyelektrolytkomplex bilden. Dazu zählen ganz allgemein kationische, amphotere und neutrale Polymere.

- 35 Geeignete Polymere sind z.B. kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z. B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luvi-
- 40 quat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidocopolymere (Polyquaternium-7) und Chitosan. Geeignete kationische (quaternisierte) Polymere sind auch Merquat® (Polymer auf Basis von Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid), Gafquat® (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxy-

34

ethylcellulose mit kationischen Gruppen) und kationische Polymere auf pflanzlicher Basis, z. B. Guarpolymere, wie die Jaguar®-Marken der Fa. Rhodia.

Weitere geeignete Polymere sind auch neutrale Polymere, wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und andere Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate. Dazu zählt beispielsweise Luviflex® Swing (teilverseiftes Copolymerisat von Polyvinylacetat und Polyethylenglykol, Fa. BASF).

Geeignete Polymere sind auch nichtionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z. B. Luviskol® Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat, z. B. Luviskol® VA 37 (BASF); Polyamide, z. B. auf Basis von Itaconsäure und aliphatischen Diaminen, wie sie z. B. in der DE-A-43 33 238 beschrieben sind.

Geeignete Polymere sind auch amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomer® (National Starch) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind, und Copolymere aus Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure (Jordapon®).

Geeignete Polymere sind auch nichtionische, siloxanhaltige, wasserlösliche oder -dispergierbare Polymere, z. B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt) oder Belsil® (Fa. Wacker).

Die Formulierungsgrundlage erfindungsgemäßer pharmazeutischer Mittel enthält bevorzugt pharmazeutisch akzeptable Hilfsstoffe. Pharmazeutisch akzeptabel sind die im Bereich der Pharmazie, der Lebensmitteltechnologie und angrenzenden Gebieten bekanntermaßen verwendbaren Hilfsstoffe, insbesondere die in einschlägigen Arzneibüchern (z. B. DAB Ph. Eur. BP NF) gelisteten sowie andere Hilfsstoffe, deren Eigenschaften einer physiologischen Anwendung nicht entgegenstehen.

Geeignete Hilfsstoffe können sein: Gleitmittel, Netzmittel, emulgierende und suspendierende Mittel, konservierende Mittel, Antioxidantien, Antireizstoffe, Chelatbildner, Emulsionsstabilisatoren, Filmbildner, Gelbildner, Geruchsmaskierungsmittel, Harze, Hydrokolloide, Lösemittel, Lösungsvermittler, Neutralisierungsmittel, Permeations-

35

beschleuniger, Pigmente, quaternäre Ammoniumverbindungen, Rückfettungs- und Überfettungsmittel, Salben-, Creme- oder Öl-Grundstoffe, Siliconderivate, Stabilisatoren, Sterilantien, Treibmittel, Trocknungsmittel, Trübungsmittel, Verdickungsmittel, Wachse, Weichmacher, Weißöle. Eine diesbezügliche Ausgestaltung beruht auf fachmännischem Wissen, wie sie beispielsweise in Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete, 4. Aufl., Aulendorf: ECV-Editio-Kantor-Verlag, 1996, dargestellt sind.

10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen dermatologischen Mittel können die Wirkstoffe mit einem geeigneten Hilfsstoff (Exzipient) vermischt oder verdünnt werden. Exzipienten können feste, halb feste oder flüssige Materialien sein, die als Vehikel, Träger oder Medium für den Wirkstoff dienen können. Die Zumischung weiterer Hilfsstoffe erfolgt gewünschtenfalls in der dem Fachmann bekannten Weise. Weiterhin sind die Polyme-
15 re P) und Dispersionen Pd) geeignet als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) oder Bindemittel(n) für feste Arzneiformen. Sie können auch in Cremes und als Tablettenüberzugsmittel und Tablettenbindemittel verwendet werden.

20 Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Hautreinigungsmittel.

Bevorzugte Hautreinigungsmittel sind Seifen von flüssiger bis gelförmiger Konsistenz, wie Transparentseifen, Luxusseifen, Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasive Seifen und Syndets, pasteuse Seifen, Schmierseifen und Waschpas-
25 ten, flüssige Wasch-, Dusch- und Badepräparate, wie Waschlotionen, Duschbäder und -gele, Schaumbäder, Ölbäder und Scrub-Präparate, Rasierschäume, -lotionen und -cremes.

30 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um kosmetische Mittel zur Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemittel oder Zubereitungen für die dekorative Kosmetik.

35 Geeignete hautkosmetische Mittel sind z. B. Gesichtswässer, Gesichtsmasken, Deodorantien und andere kosmetische Lotionen. Mittel für die Verwendung in der dekorativen Kosmetik umfassen beispielsweise Abdeckstifte, Theaterfarben, Mascara und Lid-schatten, Lippenstifte, Kajalstifte, Eyelinern, Rouges, Puder und Augenbrauenstifte.

40 Außerdem können die Polyelektrolytkomplexe A) verwendet werden in Nose-Strips zur Porenreinigung, in Antiaknemitteln, Repellents, Rasiernmitteln, Haarentfernungsmitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln sowie in der Babypflege.

Bei den erfindungsgemäßen Hautpflegemitteln handelt es sich insbesondere um W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscresmes, Anti-

faltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflege-
lotionen und Feuchthaltelotionen.

5 Hautkosmetische und dermatologische Mittel auf Basis der zuvor beschriebenen Poly-
elektrolytkomplexe A) zeigen vorteilhafte Wirkungen. Die Polymere können unter ande-
rem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Haut-
gefühls beitragen. Die Polymere können auch als Verdicker in den Formulierungen
wirken. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere kann in bestimmten Formulier-
10 ungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.

10 Hautkosmetische und dermatologische Mittel enthalten vorzugsweise wenigstens einen
Polyelektrolytkomplex A) in einem Anteil von etwa 0,001 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise
0,01 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das
Gesamtgewicht des Mittels.

15 Besonders Lichtschutzmittel auf Basis der Polyelektrolytkomplexe A) besitzen die Ei-
genschaft, die Verweilzeit der UV-absorbierenden Inhaltsstoffe im Vergleich zu gängi-
gen Hilfsmitteln wie Polyvinylpyrrolidon zu erhöhen.

20 Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in einer zur Haut-
pflege geeigneten Form, wie z. B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Mousse, Milch, Spray
(Pumpspray oder treibmittelhaltiger Spray) oder Lotion appliziert werden.

25 Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den Polyelektrolytkomplexen A)
und geeigneten Trägern noch weitere in der Hautkosmetik übliche Wirkstoffe und Hilfs-
stoffe, wie zuvor beschrieben, enthalten. Dazu zählen vorzugsweise Emulgatoren,
Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E
und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tö-
nungsmittel, Bräunungsmittel, Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-
30 Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silicone,
Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive.

35 Bevorzugte Öl- und Fettkomponenten der hautkosmetischen und dermatologischen
Mittel sind die zuvor genannten mineralischen und synthetischen Öle, wie z. B. Paraffi-
ne, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen,
tierische und pflanzliche Öle, wie z. B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl,
Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren, Fettsäureester, wie z. B. Triglyceride von C₆-C₃₀-
Fettsäuren, Wachsester, wie z. B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin
und acetyliertes Lanolin sowie Mischungen davon.

40 Man kann die erfindungsgemäßen Polymere auch mit herkömmlichen Polymeren ab-
mischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

37

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften wie z. B. Verbesserung des Anfassgefühls, des Spreitverhaltens, der Wasserresistenz und/oder der Bindung von Wirk- und Hilfsstoffen, wie Pigmenten, können die hautkosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Siliconverbindungen enthalten. Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyethersiloxane oder Siliconharze.

Die Herstellung der kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren.

Bevorzugt liegen die kosmetischen und dermatologischen Mittel in Form von Emulsionen insbesondere als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsionen vor. Es ist aber auch möglich, andere Formulierungsarten zu wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele, multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salbengrundlagen, usw.

Die Herstellung von Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden. Die Emulsionen enthalten neben wenigstens einem Polyelektrolytkomplex A) in der Regel übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren, Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser. Die Auswahl der Emulsionstyp-spezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, dritter Teil, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Eine geeignete Emulsion, z. B. für eine Hautcreme etc., enthält im Allgemeinen eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten Emulgatorsystems in einer Öl- oder Fettphase emulgiert ist. Zur Bereitstellung der wässrigen Phase kann ein Polyelektrolytkomplex A) eingesetzt werden.

Bevorzugte Fettkomponenten, welche in der Fettphase der Emulsionen enthalten sein können, sind: Kohlenwasserstofföle, wie Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikrokristalliner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche Öle, wie Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophyllumöl, Lanolin und Derivate davon, Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karité-Öl, Hoplostethus-Öl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn unter Atmosphärendruck bei ca. 250 °C und deren Destillationsendpunkt bei 410 °C liegt, wie z. B. Vaselineöl; Ester gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren, wie Alkylmyristate, z. B. i-Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetylricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle, wie Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Siliconglykol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

Neben den Polyelektrolytkomplexen A) können auch Wachse verwendet werden, wie z. B. Carnaubawachs, Candillawachs, Bienenwachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

5

Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Emulsion als O/W-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält üblicherweise eine Ölphase, Emulgatoren, die die Ölphase in der Wasserphase stabilisieren, und eine wässrige Phase, die üblicherweise verdickt vorliegt. Als Emulgatoren kommen vorzugsweise O/W-Emulgatoren, wie Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride, in Betracht.

10

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Duschgel, eine Shampoo-Formulierung oder ein Badepräparat.

15

Solche Formulierungen enthalten wenigstens einen Polyelektrolytkomplex A) sowie üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und/oder nichtionische Tenside als Cotenside. Weitere geeignete Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe sind im Allgemeinen ausgewählt unter Lipiden, Parfümölen, Farbstoffen, organischen Säuren, Konservierungstoffen und Antioxidantien sowie Verdickern/Gelbildnern, Hautkonditioniermitteln und Feuchthaltemitteln.

20

Diese Formulierungen enthalten vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-% Tenside, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

25

In den Wasch-, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

30

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisothionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

35

Dazu zählen z. B. Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

40

39

Geeignete amphotere Tenside sind z. B. Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

- 5 Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

- 10 Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglycoside oder Sorbitanetherester geeignet.

- 15 Außerdem können die Wasch-, Dusch- und Badepräparate übliche kationische Tenside enthalten, wie z. B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

- 20 Weiterhin können die Duschgel-/Shampoo-Formulierungen Verdicker, wie z. B. Kochsalz, PEG-55, Propyleneglykol-Oleat, PEG-120-Methylglucosedioleat und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

- 25 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Haarbehandlungsmittel.

Erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthalten vorzugsweise wenigstens einen Polyelektrolytkomplex A) in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

- 30 Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel in Form eines Schaumfestigers, Haarmousses, Haargels, Shampoos, Haarsprays, Haarschaums, Spitzenfluids, Egalisierungsmittels für Dauerwellen, Haarfärbe- und -bleichmittels oder "Hot-Oil-Treatments" vor. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion
- 35 oder Wachs appliziert werden. Haarsprays umfassen dabei sowohl Aerosolsprays als auch Pumpsprays ohne Treibgas. Haarschäume umfassen sowohl Aerosolschäume wie auch Pumpschäume ohne Treibgas. Haarsprays und Haarschäume umfassen vorzugsweise überwiegend oder ausschließlich wasserlösliche oder wasserdispergierbare Komponenten. Sind die in den erfindungsgemäßen Haarsprays und Haarschäumen
- 40 eingesetzten Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wässrigen Mikrodistributionen mit Teilchendurchmessern von üblicherweise 1 bis 350 nm, bevorzugt 1 bis 250 nm, zur Anwendung gebracht werden. Die Feststoffgehalte dieser Präparate liegen dabei üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,5 bis 20 Gew.-%. Diese

40

Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

5 Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform

a) 0,05 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Polyelektrolytkomplexes A),

10 b) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,

c) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Treibgases,

d) 0 bis 5 Gew.-% wenigstens eines Emulgators,

15 e) 0 bis 3 Gew.-% wenigstens eines Verdickers, sowie

f) bis zu 25 Gew.-% weitere Bestandteile.

20 Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z. B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

25 Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d. h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächenaktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z. B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive.

30 Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

35 Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise die zuvor genannten kationischen, anionischen, neutralen, nichtionischen und amphoteren Polymere, auf die hier Bezug genommen wird.

40 Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten Spray-Zubereitungen

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Polyelektrolytkomplexes A),
- b) 20 bis 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- c) 0 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Treibmittels,
- d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile.

Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaarschäume enthält

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Polyelektrolytkomplexes A),
- b) 55 bis 99,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- c) 5 bis 20 Gew.-% eines Treibmittels,
- d) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Emulgators,
- e) 0 bis 10 Gew.-% weitere Bestandteile.

Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch oder amphoter sein.

Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z. B. Laureth-4; Cetethe, z. B. Cetheth-1, Polyethylenglycolcetyl ether; Cetearethe, z. B. Ceteareth-25, Polyglycolfettsäureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fettsäuren, Alkylpolyglycoside.

Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyldimethyl-2-hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimoniummethylsulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).

Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und

42

Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

5 Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Polyelektrolytkomplexes A),
- b) 80 bis 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- c) 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, eines Gelbildners,
- 10 d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile.

15 Im Allgemeinen wirken die erfindungsgemäß eingesetzten Polyelektrolytkomplexe A) bereits "selbstverdickend", so dass in vielen Fällen bei der Herstellung von Gelen auf den Einsatz von Gelbildnern verzichtet werden kann. Ihr Einsatz kann jedoch von Vorteil sein, um spezielle rheologische oder andere anwendungstechnische Eigenschaften der Gele einzustellen. Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Car-

20 bomer (INCI), Cellulosederivate, z. B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z. B. Xanthangummi, Capryl/Caprin-Triglycerid, Natriumacrylat-Copolymere, Polyquaternium-32 (und) Paraffinum Liquidum (INCI), Natriumacrylat-Copolymere (und) Paraffinum Liquidum (und) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyltrimoniumchlorid/Acrylamid-Copolymere, Steareth-10 Allylether Acrylat-Copolymere, Polyquaternium-37 (und) Paraffinum Liquidum (und) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (und) Propylenglycoldicapratdicaprylat

25 (und) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.

Die erfindungsgemäßen Polyelektrolytkomplexe A) können in kosmetischen Zubereitungen als Konditioniermittel eingesetzt werden.

30 Die erfindungsgemäßen Polyelektrolytkomplexe A) können bevorzugt in Shampooformulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel eingesetzt werden. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,05 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Polyelektrolytkomplexes A),
- 35 b) 25 bis 94,95 Gew.-% Wasser,
- c) 5 bis 50 Gew.-% Tenside,
- c) 0 bis 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels,
- d) 0 bis 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile.

40 In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate,

43

Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und

5 Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

10 Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

15 Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

20 Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide,

25 Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

30 Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z. B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

35 In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditioniermittel in Kombination mit den Polyelektrolytkomplexen A) eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise die zuvor genannten kationischen Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen.

dungen wie Amodimethicone (CTFA). Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Polyelektrolyt-Komplexes, wie zuvor definiert, als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) für feste Arzneiformen, zur Modifizierung rheologischer Eigenschaften, als oberflächenaktive Verbindung, als oder in Klebemittel(n) sowie als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck- und Lederindustrie.

- 10 Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

- 15 1. Herstellung von Copolymerisaten (Lösungspolymerisation)

Beispiel 23: Copolymer aus VP/VI/MAM

- 20 Zulauf 1: Monomerengemisch aus:

120 g	Vinylpyrrolidon
40 g	Vinylimidazol
467 g	Methacrylsäureamid (15 % ige Lösung)

25

- Zulauf 2: Initiatorlösung aus:

1,2 g	Wako V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)- dihydrochlorid] und
30 g	Wasser

30

- Zulauf 3: Initiatorlösung aus:

0,6 g	Wako V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)- dihydrochlorid] und
15 g	Wasser

35

- 40 In einer Rührapparatur mit Rückflusskühler, Innenthermometer und 3 separaten Zulaufvorrichtungen wurden 30 g von Zulauf 1, 2 g von Zulauf 2 und 160 g Wasser vorgelegt und die Mischung unter Rühren auf ca. 65 °C aufgeheizt. Nach dem Anpolymerisieren, erkennbar an einer beginnenden Viskositätssteigerung, wurde bei 65 °C der Rest von Zulauf 1 innerhalb von 4 h und der Rest von Zulauf 2 in 5 h zugegeben, wobei die Innentemperatur auf ca. 68 °C erhöht wurde. Nach dem Ende der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch ca. 2 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde der Zulauf 3 innerhalb von 30 Minuten bei einer Temperatur von 70 °C hinzugefügt und die

45

Polymerlösung anschließend noch ca. 2 h bei einer Temperatur von ca. 80 °C nachpolymerisiert. Die Polymerlösung wurde 2 h mit Wasserdampf behandelt. Man erhielt eine ca. 30%ige Polymerlösung.

- 5 Zum Stabilisieren wurde die Lösung mit 100 ppm Euxyl K100 der Fa. Schülke & Mayr (5-Chlor-2-methyl-3-(2)-isothiazolon/2-Methyl-3-(2H)-isothiazolon/Benzylalkohol) versetzt.

Pulverförmige Produkte wurden durch Sprühtrocknen oder Gefriertrocknen erhalten.

10

Analog wurden die Polymere 1 bis 35 der Tabelle 1 hergestellt.

Tabelle 1:

Bsp-Nr.	VP	VCap	MAM	DMAA	HEMA	DMA-MAM	QVI	VI
V1*	100	--	--	--	--	--	--	--
V2*	90	--	--	--	--	10	--	--
V3*	90	--	--	--	--	--	10	--
1	90	--	--	--	--	--	--	10
2	80	--	--	--	--	--	--	20
3	75	--	--	--	--	--	--	25
4	70	--	--	--	--	--	--	30
5	50	--	--	--	--	--	--	50
6	60	20	--	--	--	--	--	20
7	60	--	20	--	--	--	--	20
8	60	--	--	20	--	--	--	20
9	60	--	--	--	20	--	--	20
10	60	25	--	--	--	--	--	15
11	60	--	25	--	--	--	--	15
12	60	--	--	25	--	--	--	15
13	60	--	--	--	25	--	--	15
14	60	30	--	--	--	--	--	10
15	60	--	30	--	--	--	--	10
16	60	--	--	30	--	--	--	10
17	55	35	--	--	--	--	--	10
18	55	--	35	--	--	--	--	10
19	55	--	--	35	--	--	--	10
20	55	38	--	--	--	--	--	7
21	55	--	38	--	--	--	--	7
22	60	35	--	--	--	--	--	5
23	60	--	35	--	--	--	--	5
24	60	--	--	35	--	--	--	5

46

Bsp-Nr.	VP	VCap	MAM	DMAA	HEMA	DMAP-MAM	QVI	VI
25	60	20	--	--	15	--	--	5
26	60	--	20	--	15	--	--	5
27	60	--	--	20	15	--	--	5
28	57	40	--	--	--	--	--	3
29	57	--	40	--	--	--	--	3
30	57	--	--	20	20	--	--	3
31	55	35	--	--	--	--	5	5
32	55	--	35	--	--	--	5	5
33	55	--	30	--	--	--	5	10
34	55	25	--	--	--	--	10	10
35	55	--	25	--	--	--	10	10

* = Vergleichsbeispiele

VP = Vinylpyrrolidon

5 VCap = Vinylcaprolactam

MAM = Methacrylsäureamid

DMAA = N,N-Dimethylacrylsäureamid

HEMA = Hydroxyethylmethacrylat

DMAPMAM = Dimethylaminopropylmethacrylsäureamid

10 VI = Vinylimidazol

QVI = N-Vinylimidazoliummethylsulfat

15 Die Copolymere mit kationogenen Gruppen der Tabelle 1 wurden zum einen mit hydrophob modifizierten vernetzten Polyacrylaten (Carbopol® Ultrez 21 von der Firma Noveon) und zum anderen mit Acrylsäure/Beheneth-25-methacrylat-Copolymere (Acu-lyn® 28 von der Firma Rohm und Haas) zu Polyelektrolytkomplexen umgesetzt zu Gelen formuliert. Die anwendungstechnischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle 2 wiedergegeben.

20

Die vergebene Note wurde nach folgender Skala ermittelt:

1 sehr gut, 2 befriedigend, 3 unbefriedigend

25

Tabelle 2:

Bsp-Nr.	Gel mit Aculyn 28 (0.5%) Styling/ Klarheit/ Klebrigkeit/ Viskos	Gel mit Ultrez 21 (0.5%) Styling/ Klarheit/ Klebrigkeit/ Viskosität
V1	2 : 1 : 2 : mäßig	2 : 1 : 2 : fest
V2	2 : 3 : 2 : inhomog.	2 : 3 : 2 : inhomog.
V3	2 : 1-2 : 2-3 : mäßig	2 : 1-2 : 2-3 : mäßig
1	1-2 : 1 : 2 : fest	1 : 1-2 : 2 : fest
2	1 : 1-2 : 2 : fest	
3	1 : 1-2 : 1-2 : fest	
4	1 : 1-2 : 1-2 : fest	
5	1 : 2 : 1 : fest	
6	1 : 1-2 : 1-2 : fest	
7	1 : 1-2 : 1 : fest	
8	1 : 1-2 : 1-2 : fest	
9	1 : 2 : 1 : fest	
10	1 : 1 : 1-2 : fest	
11	1 : 1 : 1 : fest	
12	1 : 1-2 : 1-2 : fest	
13	1 : 2 : 1 : fest	
14	1 : 1 : 1-2 : fest	
15	1 : 1 : 1 : fest	1 : 1-2 : 1 : fest
16	1 : 1 : 1-2 : fest	
17	1 : 1 : 1-2 : fest	1-2 : 2 : 1-2 : fest
18	1 : 1 : 1 : fest	1 : 1-2 : 1 : fest
19	1 : 1 : 2 : fest	
20	1 : 1 : 1-2 : fest	
21	1 : 1 : 1 : fest	
22	1 : 1 : 1-2 : fest	
23	1 : 1 : 1 : fest	1 : 1 : 1 : fest
24	1 : 1 : 2 : fest	
25	1 : 1-2 : 1-2 : fest	1 : 2 : 1-2 : fest
26	1 : 1 : 1-2 : fest	
27	1 : 1 : 1-2 : fest	
28	1 : 1 : 1-2 : fest	1-2 : 1 : 1-2 : fest
29	1 : 1 : 1 : fest	1 : 1 : 1 : fest
30	2 : 1-2 : 1 : fest	
31	1 : 1-2 : 1-2 : fest	1 : 2 : 1-2 : fest

48

Bsp-Nr.	Gel mit Aculyn 28 (0.5%) Styling/ Klarheit/ Klebrigkeit/ Viskos	Gel mit Ultrez 21 (0.5%) Styling/ Klarheit/ Klebrigkeit/ Viskosität
32	1 : 1 : 1 : fest	1 : 1-2 : 1 : fest
33	1 : 1 : 1-2 : fest	
34	2 : 2 : 2 : fest	
35	1-2 : 2 : 1-2 : fest	

2. Anwendungstechnische Beispiele

5

A) Verwendung in der Haarkosmetik:

1) Haargele mit einem anionischen Verdicker: Beispiele Nr. 1 - 35

10

[%]

Phase 1 :

Polymer 1-35 (30%ige wäßrige Lösung) 10.0

Wasser dest. 39.0

Amino-methyl-propanol (38% ige Lösung) 1.0

15

Weiterer Zusatz: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm

Phase 2 :

Aculyn 28 (1 % ige wäßrige Suspension) 50.0

20

Herstellung : Phasen 1 und 2 werden getrennt eingewogen und homogenisiert.
Phase 2 wird langsam in Phase 1 langsam eingerührt. Es bildet sich ein klares, festes Gel.

2) „Wet-look Haargele“: Beispiele Nr. 36-70

25

[%]

Phase 1 :

Polymer 1-35 (30%ige wäßrige Lösung) 10.0

Wasser dest. 34.0

Glycerin 5.0

30

Amino-methyl-propanol (38% ige Lösung) 1.0

Weiterer Zusatz: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm

Phase 2 :

Aculyn 28 (1 % ige wäßrige Suspension) 50.0

35

M/44122

Herstellung : Phasen 1 und 2 werden getrennt eingewogen und homogenisiert.
Phase 2 wird langsam in Phase 1 langsam eingerührt. Es bildet sich ein klares,
festes Gel.

5

3) Haargele mit Ultrez 21: Beispiele Nr. 71-80

[%]

CTFA

Phase 1 :

Polymer 1/15/17/18/23/25/28/29/31/32

10

(30%ige wäßrige Lösung)

10.0

Wasser dest.

40.0

Triethanolamin

0.5

Weiterer Zusatz: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm

15

Phase 2 :

Ultrez 21 (1 % ige wässrige Suspension)

49.5

Carbomer

Herstellung : Phasen 1 und 2 werden getrennt eingewogen und homogenisiert.
Phase 2 wird langsam in Phase 1 langsam eingerührt. Es bildet sich ein fast kla-
res, festes Gel.

20

4) Flüssige Haargele: Beispiele Nr. 81-115

[%]

CTFA

Polymer 1-35 (30%ige wässrige Lösung)

5.0

25

Glycerin

3.0

Natrosol 250 L (1 % ige wässrige Lösung)

30.0

Hydroxyethylcellulose
(Fa. Hercules)

Luviflex Soft (10% ige wässrige Lösung, pH=7)

15.0

Acrylat-Copolymer
(Fa. BASF)

30

Wasser dest.

47.0

Weiterer Zusatz: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm

Herstellung :Einwiegen und bei Raumtemperatur langsam unter Rühren homo-
genisieren.

35

5) Wässriger Handpumpenspray: Beispiele Nr. 116-150

[%]

CTFA

Polymer 1-35 (30%ige wäßrige Lösung)

5.0

Luviset ®PUR (30%ige Wasser/Ethanol-Lösung)

5.0

Polyurethan-1
(Fa BASF)

40

Glycerin

3.0

Wasser dest.

87.0

Weiterer Zusatz: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm

Herstellung: Einwiegen und bei Raumtemperatur langsam unter Rühren homogenisieren.

5 6) Aerosol-Haarspray (VOC 55): Beispiele Nr. 151-160

[%]

10	Polymer 1/6/8/10/13/14/17/20/22/25	
	(30%ige wäßrige Lösung)	2.0
	Luviset®PUR (30%ige Wasser/ Ethanol-Lösung)	8.0
	Wasser	35.5
	Dimethylether	30.0
15	Ethanol	24.5
	Weiterer Zusatz: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm, Entschäumer	

7) Schaumfestiger: Beispiele Nr. 161-180

20 [%]

25	Polymer Nr. 1/2/6/7/10/11/14/15/17/18/	
	21-23/28/29/31-35 (30%ige wäßrige Lösung)	5.0
	Cremophor A 25 (Ceteareth 25/ BASF)	0.2
	Comperlan KD (Coamide DEA / Henkel)	0.1
	Wasser dest.	74.7
30	Dimethylether	10.0
	Weiterer Zusatz: Parfüm, Konservierungsmittel	

Herstellung: Einwiegen und unter Rühren lösen, Abfüllen und Treibgas zusetzen.

8) Shampoo: Beispiele Nr. 181-190

Conditioner Shampoo: [%]

35	A) Texapon NSO 28%ig(Sodium Laureth Sulphate / Henkel)	50.0
	Comperlan KD (Coamide DEA / Henkel)	1.0
	Polymer 7/11/15/18/21/31-35	3.0
	(30%ige wäßrige Lösung)	
40	Wasser	17.0
	q.s. Parfümöl	

51

B)	Wasser	27.5
	Natriumchlorid	1.5
	q.s. Konservierungsmittel	

- 5 Herstellung : Einwiegen und unter Rühren Phasen A und B getrennt lösen und mischen. Phase B langsam in Phase A einrühren.

B) Verwendung in der Hautkosmetik:

- 10 9) Standard O/W-Creme: Beispiele Nr. 191-210

Ölphase :	%	CTFA Name
Cremophor A6	3.5	Ceteareth-6 (and) Stearyl Alkohol
Cremophor A25	3.5	Ceteareth-25
Glycerinmonostearat s.e.	2.5	Glyceryl Stearate
Paraffinöl	7.5	Paraffin Oil
Cetylalkohol	2.5	Cetyl Alkohol
Luvitol EHO	3.2	Cetearyl Octanoate
Vitamin-E-acetate	1.0	Tocopheryl Acetate
Nip-Nip	0.1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)

Wasser-Phase:	%	CTFA Name
---------------	---	-----------

Polymer Nr. 1/2/6/7/10/11/14/15/17/18/21-23/ 28/29/31-35(30%ige wäßrige Lösung)	3.0	
Wasser	74.6	Wasser
1,2- Propylenglykol	1.5	Propylenglycol
Germall II	0.1	Imidazolidinyl-Harnstoff

Herstellung : Einwiegen und unter Rühren die Öl-Phasen und Wasser-Phase getrennt bei einer Temperatur von ca.80°C homogenisieren. Wasser-Phase langsam in Öl-Phase einrühren. Unter Rühren langsam auf RT abkühlen .

- 10) Tageslotion: Beispiele Nr. 211-230

Ölphase :	%	CTFA Name
-----------	---	-----------

Cremophor A6	1.5	Ceteareth-6 (und) Stearyalkohol
Cremophor A25	1.5	Ceteareth-25

M/44122

52

	Glycerinmonostearat s.e.	5.0	Glycerylstearat
	Uvinul MS 40	0.5	Benzophenon-4
	Paraffinöl	3.5	Paraffinöl
	Cetylalkohol	0.5	Cetylalkohol
5	Luvitol EHO	10.0	Cetearyl octanoat
	D-Panthenol 50 P	3.0	Panthenol und Propylenglykol
	Vitamin-E-acetat	1.0	Tocopherylacetat
	Tegiloxan 100	0.3	Dimethicon
10	Nip-Nip	0.1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoat (7:3)

Wasser-Phase:

%

 Polymer Nr. 1/2/6/7/10/11/14/15/17/18/21-23/

15	28/29/31-35(30%ige wäßrige Lösung)	1.5	
	Wasser	70.0	Wasser
	1,2- Propylenglykol	1.5	Propylenglycol
	Germall II	0.1	Imidazolidinyl-Harnstoff

- 20 Herstellung : Einwiegen und unter Rühren die Öl-Phasen und Wasser-Phase getrennt bei einer Temperatur von ca.80°C homogenisieren. Wasser-Phase langsam in die Öl-Phase einrühren. Unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abkühlen.

Patentansprüche

1. Kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, enthaltend

5 A) wenigstens einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyelektrolyt-Komplex, umfassend

10 A1) wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer mit kationogenen Gruppen, das Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon und wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält, und

15 A2) wenigstens ein Säuregruppen-haltiges Polymer,
und

B) wenigstens einen kosmetisch akzeptablen Träger.

2. Mittel nach Anspruch 1, wobei das Copolymer A1)

20

a) Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon und

b) wenigstens ein N-Vinylactam

25 einpolymerisiert enthält.

3. Mittel nach Anspruch 2, wobei das Copolymer A1) zusätzlich wenigstens ein von den Komponenten a) und b) verschiedenes, damit copolymerisierbares nichtionisches wasserlösliches Monomer c) einpolymerisiert enthält.

30

4. Mittel nach Anspruch 3, wobei das Monomer c) ausgewählt ist unter N-Vinylamiden gesättigter C₁-C₈-Monocarbonsäuren, primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe höchstens 8 weitere Kohlenstoffatome aufweisen, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diolen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, Polyetheracrylaten und Mischungen davon.

35

40

5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymer A1)

a) Vinylimidazol,

2

- b) N-Vinylpyrrolidon,
c) wenigstens ein nichtionisches wasserlösliches Monomer, das ausgewählt ist unter N-Vinylamiden gesättigter C₁-C₈-Monocarbonsäuren und primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe höchstens 8 weitere Kohlenstoffatome aufweisen,
d) wenigstens ein Monomer, das ausgewählt unter Säuresalzen und Quaternisierungsprodukten des Vinylimidazols, Dimethylaminopropylmethacrylsäureamid und den Säuresalz und Quaternisierungsprodukten des Dimethylaminopropylmethacrylsäureamids,

einpolymerisiert enthält.

6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymer A1)

- a) 0,5 bis 40 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,
b) 20 bis 99 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylactams,
c) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen,

einpolymerisiert enthält.

7. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymer A1)

- a) 1 bis 20 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,
b) 20 bis 80 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylactams,
c) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen,

einpolymerisiert enthält.

8. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymer A1)

- a) 1 bis 10 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,

3

- b) 30 bis 70 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylactams,
c) 10 bis 40 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
d) 1 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter α,β -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen,

einpolymerisiert enthält.

9. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente A2) wenigstens ein Säuregruppen-haltiges Polymer umfasst, das wenigstens ein Monomer einpolymerisiert enthält, welches eine radikalisch polymerisierbare, α,β -ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und wenigstens eine anionogene und/oder anionische Gruppe pro Molekül enthält.

10. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente A2) wenigstens ein Carbonsäuregruppen-haltiges Polyurethan umfasst.

11. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) ausgewählt ist unter

- i) Wasser,
ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise C_2-C_4 -Alkanolen, insbesondere Ethanol
iii) Ölen, Fetten, Wachsen,
iv) von iii) verschiedenen Estern von C_6-C_{30} -Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,
v) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,
vi) Fettsäuren,
vii) Fettalkoholen
viii) Treibgasen

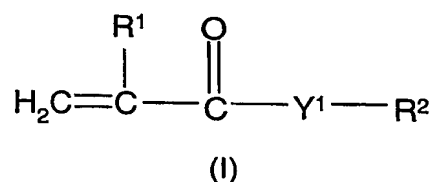
und Mischungen davon.

12. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend wenigstens einen von den Komponenten A) und B) verschiedenen Zusatzstoff, der ausgewählt ist unter kosmetisch aktiven Wirkstoffen, Emulgatoren, Tensiden, Konservierungsmitteln, Parfümölen, Verdickern, Haarpolymeren, Haar- und Hautconditionern, Pfropfpolymeren, wasserlöslichen oder dispergierbaren silikonhaltigen Polymeren, Lichtschutzmitteln, Bleichmitteln, Gelbildnern, Pflegemitteln, Färbemitteln, Tönungsmitteln, Bräunungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Konsistenzgebern, Feuchthaltemitteln, Rückfettern, Collagen, Eiweisshydrolysaten, Lipiden, Antioxidantien, Entschäumern, Antistatika, Emollienzen und Weichmachern.

13. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Form eines Gels, Schaums, Sprays, einer Mousse, Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Form eines Sprays, wobei das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

- i) 60 bis 90 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

R^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht,

Y^1 für O, NH oder NR^3 steht, und

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für C_1 - C_{30} -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können,

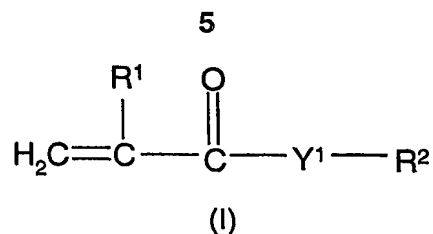
- ii) 10 bis 25 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

- iii) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten i) und ii) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers,

einpolymerisiert enthält oder wobei das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2) ein Polyurethan ist.

15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Form einer Mousse, wobei das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

- i) 45 bis 85 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

5

R^1 für Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ steht,

Y^1 für O, NH oder NR^3 steht, und

10

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für $\text{C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$ stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können,

15

ii) 20 bis 55 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

iii) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten i) und ii) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers,

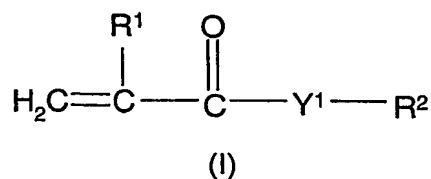
20

einpolymerisiert enthält.

16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Form eines Gels, wobei das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

25

i) 45 bis 85 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



30

worin

R^1 für Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ steht,

35

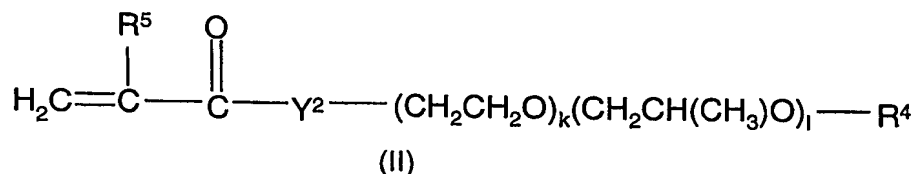
Y^1 für O, NH oder NR^3 steht, und

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für $\text{C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$ stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht be-

6

nachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können,

- ii) 20 bis 60 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
- iii) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel II



worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₃₀-Alkyl steht,

R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht,

Y² für O oder NR⁶ steht, wobei R⁶ für Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl steht,

- iv) 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten i) bis iii) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers, und
- v) 0,1 bis 3 Gew.-% wenigstens eines als Vernetzer wirkenden Monomers mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen,

einpolymerisiert enthält.

17. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Form eines Gels, wobei das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

- i) 90 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
- ii) 0 bis 9,9 Gew.-% wenigstens eines von der Komponente i) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers,

7

- iii) 0,1 bis 3 Gew.-% wenigstens eines als Vernetzer wirkenden Monomers mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen,

5 einpolymerisiert enthält.

18. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das zusätzlich wenigstens ein nichtionisches Verdickungsmittel enthält.

10 19. Verwendung eines Polyelektrolyt-Komplexes, wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, in Hautreinigungsmitteln, Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemitteln, Zubereitungen für die dekorative Kosmetik und Haarbehandlungsmitteln.

15 20. Verwendung nach Anspruch 19 in Haarbehandlungsmitteln als Festiger und/oder als Conditioner.

21. Verwendung nach Anspruch 20, wobei das Mittel in Form eines Haargels, Shampoos, Schaumfestigers, Haarwassers, Haarsprays oder Haarschaums vorliegt.

20

22. Verwendung eines Polyelektrolyt-Komplexes, wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) für feste Arzneiformen, zur Modifizierung rheologischer Eigenschaften, als oberflächenaktive Verbindung, als oder in Klebemittel(n) sowie als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck- und Lederindustrie.

25

183/sg

Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und pharmazeutische Mittel, die wenigstens einen Polyelektrolytkomplex enthalten, der ein Copolymer mit kationogenen Gruppen auf Basis von Vinylimidazol und ein Säuregruppen-haltiges Polymer umfaßt. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Polyelektrolytkomplexe.